

УДК 628.161.2

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАТИОНИТА СФ-5 В ПРАКТИКЕ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ ОТ ИОНОВ ЦИНКА И КАДМИЯ

Пимнева Л.А., Загорская А.А.

ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», Тюмень, e-mail: pimnevala@tyuiu.ru

Актуальной задачей экологии является рациональное использование водных ресурсов. В статье рассмотрены условия применения катионита СФ-5 для извлечения ионов цинка и кадмия из сточных вод. Основная масса цинка мигрирует через гидросферу. Накопление и передача ионов тяжелых металлов по пищевой цепочке представляет собой серьезную экологическую проблему для Тюменского региона. Мониторинг состояния водоемов показал превышение содержания ионов цинка в два раза. Данная научная работа рассматривает процессы сорбции и десорбции ионов кадмия и цинка на промышленном сорбенте СФ-5, а также пути интенсификации процесса извлечения. Процесс сорбции и десорбции проводили в динамических условиях. Оценены обменные емкости, которые показали, что с увеличением содержания соляной кислоты происходит уменьшение сорбции металлов. Определена глубина извлечения ионов металлов из растворов с кислой средой. Полученные экспериментальные данные по сорбции показали осложнение ионного обмена процессами комплексообразования ионогенных групп с катионами цинка и кадмия. Десорбцию и регенерацию катионита проводили соляной и серной кислотой, а также аммонийными солями этих кислот. Результаты по сорбции использовали для расчета площади контакта катионита с расходом сточной воды. Показана взаимосвязь процесса сорбции и десорбции. В статье предложен расчет необходимого оборудования для проведения очистки сточных вод, оценена ионообменная емкость катионита при различных условиях, приведены условия десорбции загрязнений и регенерации катионита. Расчеты показали, что для очистки заданного количества стоков до ПДК потребуется 6 ионообменных колонн. Проведенные исследования показали эффективное удаление ионов цинка и кадмия с использованием катионита СФ-5.

Ключевые слова: катионит, кинетика сорбции, кадмий, цинк

THE USE OF CATIONEXCHANGERSF-5 IN THE PRACTICE OF INDUSTRIAL WASTEWATER PURIFICATION FROM ZINC AND CADMIUM IONS

Pimneva L.A., Zagorskaya A.A.

Tyumen Industrial University, Tyumen, e-mail: pimnevala@tyuiu.ru

An urgent task of ecology is the rational use of water resources. The article considers the extraction of zinc and cadmium from wastewater using SF-5 cation exchanger. The bulk of zinc migrates through the hydrosphere. The accumulation of heavy metals along the food chain is an environmental problem for the Tyumen region. Monitoring of the condition of reservoirs showed a doubling of the zinc ion content. This scientific work examines the processes of sorption and desorption of cadmium and zinc ions on the industrial sorbent SF-5, as well as ways to intensify the extraction process. The sorption and desorption process was carried out under dynamic conditions. The exchange capacities were evaluated, which showed that with an increase in the content of hydrochloric acid, the sorption of metals decreases. The depth of extraction of metal ions from solutions with an acidic medium is determined. The obtained experimental data on sorption showed a complication of ion exchange by the processes of complexation of ionogenic groups with zinc and cadmium cations. Desorption and regeneration of cationite was carried out with hydrochloric and sulfuric acid, as well as ammonium salts of these acids. The sorption results were used to calculate the contact area of the cationite with the waste water flow. The relationship between the sorption and desorption processes is shown. The article proposes the calculation of the necessary equipment for wastewater treatment, the ion exchange capacity of cationite under various conditions is estimated, the conditions for desorption of impurities and regeneration of cationite are given. Calculations have shown that 6 ion exchange columns will be required to purify a given amount of wastewater up to MPC. The conducted studies have shown effective removal of zinc and cadmium ions using SF-5 cationite.

Keywords: cation exchanger, sorption kinetics, cadmium, zinc

Актуальной задачей экологии является рациональное использование водных ресурсов. В окружающей среде происходят превращения веществ, при этом металлы не исчезают, а вступают в различные взаимодействия. Наблюдения за состоянием поверхностных вод водотоков Тюменской области показывают их загрязненность [1]. Юг Тюменской области располагает та-

ким образом, что главные водные артерии берут начало в развитых индустриальных регионах (Челябинская область, Башкирия, Свердловская область). Выше водозаборных сооружений г. Тюмени находятся 17 крупных металлургических предприятий, сточные воды которых сбрасываются в источник централизованного водоснабжения г. Тюмени (рис. 1).

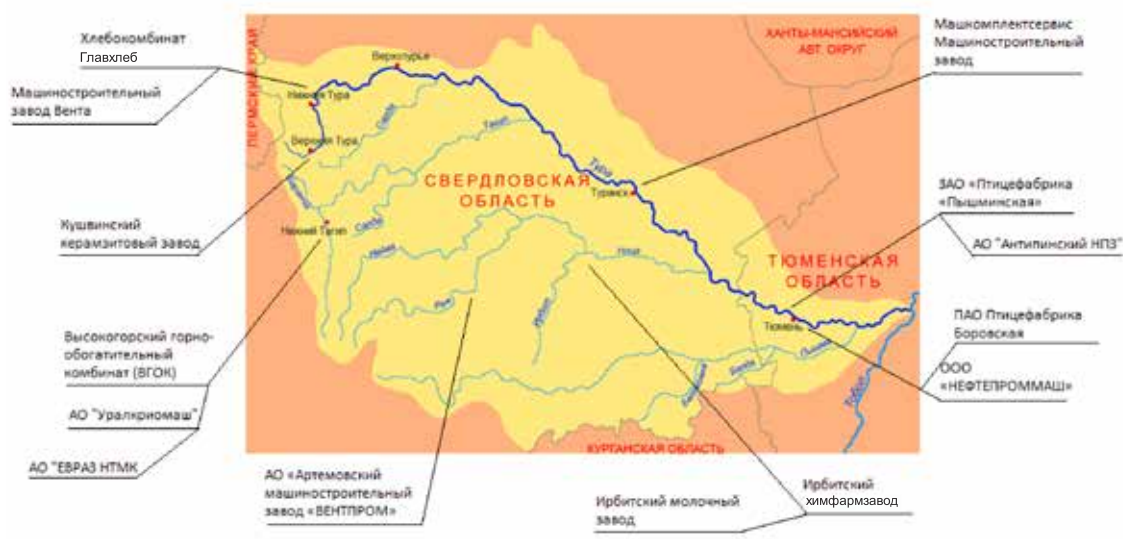


Рис. 1. Основные источники промышленных стоков бассейна р. Тура [2]

Многие промышленные предприятия имеют в своем составе гальванические цеха для нанесения металлических покрытий [3]. При работе возникает необходимость утилизации отработанных растворов и сточных вод после промывки металлических изделий. К группе токсичных металлов относятся медь, марганец, цинк, кадмий, кобальт, никель, железо и хром. Вклад в загрязнение водоемов ионами металлов представлен на рис. 2. Основная масса цинка мигрирует через гидросферу. Цинк составляет более 30% от общего количества загрязнений, его фоновая концентрация в поверхностных водоемах в среднем в два раза превышает ПДК и колеблется от 1,7 до 3,2 мг/дм³ [1].

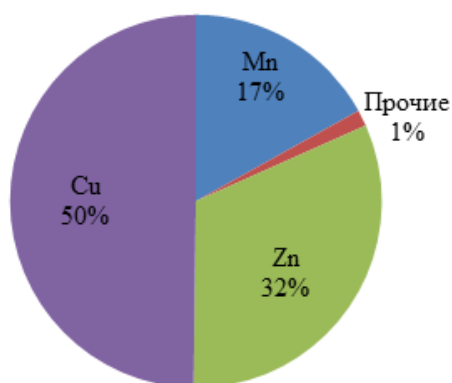


Рис. 2. Доминирующие металлы в составе загрязнений водных объектов Тюменской области

Сточные воды содержат соли токсичных тяжелых металлов, которые передаются

по пищевой цепочке и представляют опасность для живых организмов. Задача снижения концентрации ионов тяжелых металлов в водоёмах Юга Тюменской области является актуальной и связана с внедрением доступных и эффективных технологий, позволяющих не только извлекать ионы металлов, но и повторно использовать их в смежных технологических цепочках. Таким образом, загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами требует извлечения их из производственных растворов и рециклинга их в дальнейшем в основных или вспомогательных производственных процессах.

Эффективным методом извлечения металлов является ионный обмен с применением комплексообразующих ионитов, которые обладают высокой избирательной способностью и чистотой разделения.

Цель исследования – определение условий сорбции и десорбции ионов цинка и кадмия из модельных растворов катионитом СФ-5.

Материалы и методы исследования

Для исследования использовали катионит СФ-5 пористой структуры в водородной и солевой (аммонийной) формах. Крупность зерен была 0,25–0,50 мм (воздушно-сухом состоянии). Сорбция изучалась в динамических условиях. В колонку сечением 1,4 см² загружали 6,0 г катионита, что соответствовало высоте слоя 16,5 см², затем пропускали растворы сульфатов цинка и кадмия в присутствии соляной кислоты и в ее отсутствие. В проводимых опытах

скорость фильтрации была 1,0 мл/(см²·мин). Объем растворов, выходящий из колонки, отбирался по 25 мл.

В промышленных условиях для очистки загрязненных вод используют аппараты непрерывного действия (адсорберы), в которых происходит извлечение тяжелых металлов. Принцип действия заключается в том, что адсорбент движется навстречу поступающему раствору. Для работы технологического процесса необходимо провести технологический расчет аппарата и определить кинетические параметры процесса сорбции.

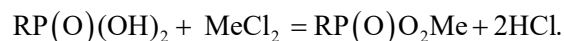
Результаты исследования и их обсуждение

В процессах нанесения покрытий используют растворы солей с добавлением неорганических и органических кислот. При этом растворы приобретают кислую среду, рН растворов может изменяться от 4,5 до 1,0 в зависимости от концентрации кислоты. Отработанные растворы попадают в сточные воды, которые необходимо утилизировать для извлечения ценных компонентов. Для этих целей применяют катиониты и аниониты [4].

Фосфорнокислый катионит СФ-5 диссоциирует по двум ступеням. Каждая ступень характеризуется показателем кажущейся константой ионизации $pK_1 = 3,1$ и $pK_2 = 8,4$. Полная обменная динамическая емкость катионита 15,84 мг/г. По значениям констант ионизации можно оценить связь ионогенной группы с катионом водорода. На рис. 3 наблюдается проявление конкурентной сорбции ионов водорода.

На рис. 3 видно, что с увеличением концентрации соляной кислоты сорбция ионов

металлов уменьшается. В результате эксперимента получили значения обменной емкости для аммонийной формы катионита несколько выше, чем водородной формы. Для растворов, не содержащих соляную кислоту, значение обменной емкости приближается к значению обменной емкости катионита. Это подтверждает, что сорбция происходит в виде простых катионов:



Таким образом, процесс сорбции будет зависеть от ионной формы катионита, прочности образующихся комплексных соединений иона металла с функциональной группой и рН среды растворов.

Для извлечения сорбированных ионов металлов из катионита требуется подобрать условия, при которых происходит легкость и полнота десорбции. Скорость и полнота вымывания сорбированных ионов металлов определяется не только свойствами иона, но и свойствами десорбирующих растворов. Десорбция ионов и регенерация катионита растворами кислот и солей представляет наибольший интерес.

На рис. 4 представлены выходные кривые сорбции ионов цинка и кадмия. Полученные в эксперименте выходные кривые ионов металлов имеют обычный вид.

Рассматривая результаты опытов по сорбции, необходимо отметить осложнение ионного обмена процессами комплексообразования ионогенных групп с катионами цинка и кадмия. Полученные результаты по сорбции позволяют рассчитать площадь контакта катионита с расходом сточной воды, общее количество ионов, поглощенных в колонке за 1 час.

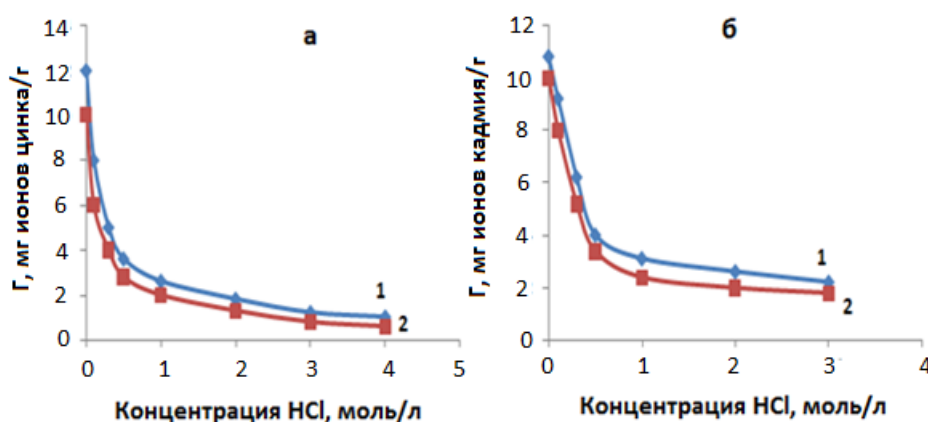


Рис. 3. Сорбция ионов Zn^{2+} (а) и Cd^{2+} (б) из 0,2 М растворов, содержащих HCl катионитом СФ-5 в H^+ – (1) и NH_4^+ – (2)

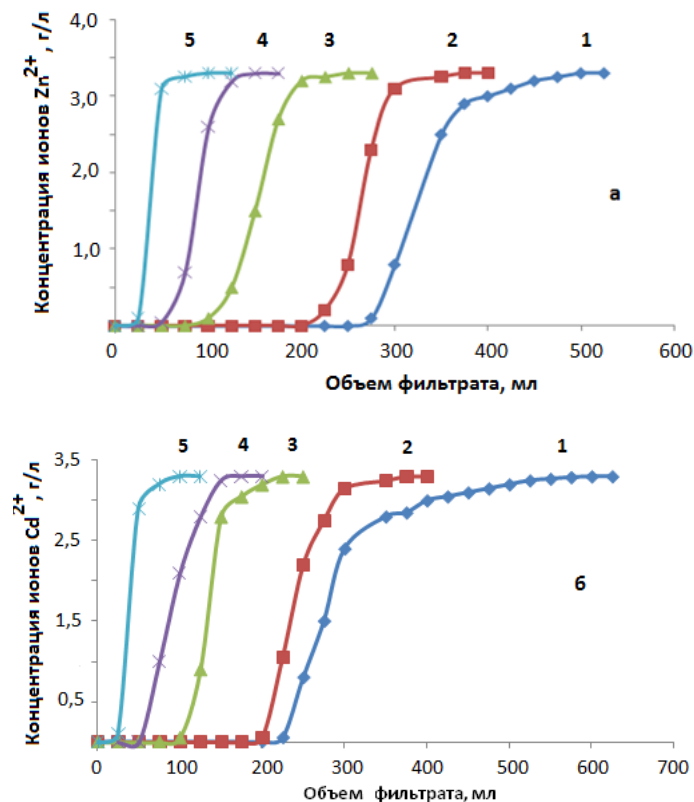
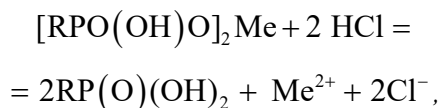


Рис. 4. Выходные кривые сорбции ионов цинка (а) и кадмия (б) из 0,2 М растворов, содержащих HCl катионитом СФ-5 в NH_4^+ -форме. Концентрация HCl, моль/л: 0,0 (1); 0,1 (2); 0,5 (3); 1,0 (4); 2,0 (5)

Процессы сорбции взаимосвязаны с процессами десорбции и характеризуют обратимость ионного обмена. Для десорбции ионов и регенерации катионита использовали соляную и серную кислоты, соли этих кислот. Десорбция из комплексообразующих катионитов определяется факторами: характера связей между катионом и ионогенной группы, сродство катиона десорбирующего реагента к катиониту, тип и концентрация электролита, pH среды.

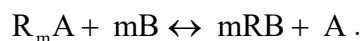
Основной реакцией ионного обмена при десорбции будет



протеканию способствует протонирование ионогенных групп и, как следствие, сдвиг реакции ионного обмена в правую сторону. Поэтому для большего проявления различий перед десорбцией сорбировалось по 10 мг катионов цинка и кадмия при общей обменной емкости слоя катионита в колонке $15,84 \text{ мг} \cdot 6 \text{ г} = 95,04 \text{ мг}$.

На рис. 5 представлены кривые десорбции цинка и кадмия.

Кинетика ионного обмена рассматривается с позиции общей теории гетерогенных реакций. Процесс ионного обмена заключается в химическом превращении, который протекает в твердой фазе. Кроме того, происходит процесс переноса массы вещества из одной фазы в другую. В основе ионного обмена лежит простая химическая реакция



Процесс переноса вещества позволяет определить лимитирующую стадию. Для комплексообразующих катионитов лимитирующей стадией является диффузия сорбированного иона в зерне.

Для определения эффективности внедрения ионообменной очистки в практику очистки промышленных стоков смоделируем количество ионообменных колонн и оценим необходимое количество ионообменной смолы СФ-5 при очистке $100 \text{ м}^3/\text{ч}$ сточных вод. Результаты по сорбции использовали для расчета площади контакта катионита с расходом сточной воды. В качестве базовых выражений для расчета были использованы формулы (1)–(7) [5].

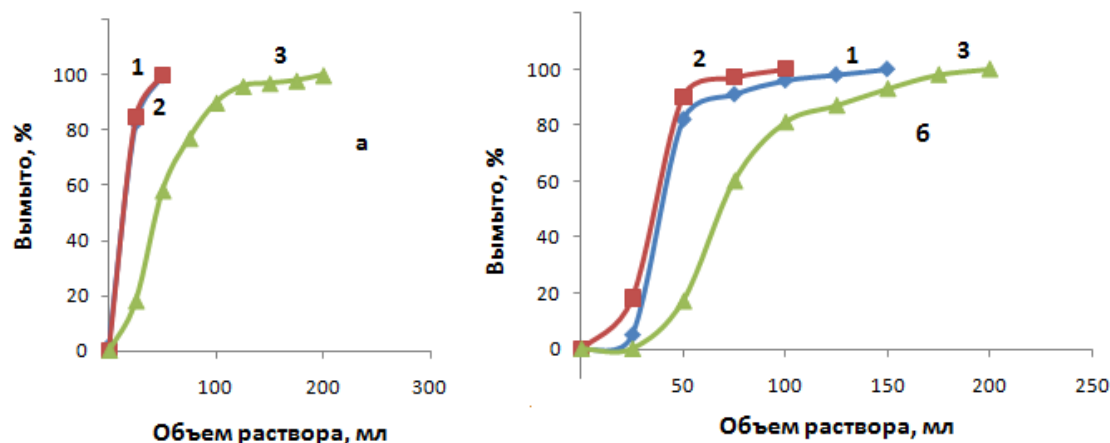


Рис. 5. Кривые вымывания ионов цинка (а) и кадмия (б) растворами: 1 М HCl (1), 2 М H₂SO₄ (2), 1 М HF (3)

Расчет ионообменных колонн для извлечения цинка

Параметр	Единица измерения	Значение
Расход сточных вод, Q	м ³ /ч	100
Скорость фильтрации, V	м/ч	8
Высота слоя катионита, H _к	м	3
Требуемый объем катионита, V _к	м ³	150,76
Исходная концентрация загрязнения, C _{ис}	мг/дм ³	2
Предельно допустимая концентрация загрязнения, C _{ен}	мг/дм ³	0,01
Количество регенераций в сутки, n	-	2
Ионообменная ёмкость, E _к	мг*экв/г	15,84
Требуемая масса катионита, M	кг/ч	12,56
Продолжительность фильтроцикла, t	ч	12

В качестве объекта изучения были выбраны очищенные сточные воды с исходным содержанием цинка 2 мг/дм³. Очистка производилась до ПДК хозяйственно-питьевых водоемов, 0,01 мг/дм³. Основные и промежуточные результаты расчета приведены в таблице.

В результате расчета было установлено, что для очистки заданного количества стоков до ПДК потребуется 6 ионообменных колонн с диаметром 2 м и высотой рабочего ионообменного слоя 3 м. Эффективность очистки сточных вод в данном случае составляет 99,5%.

Заключение

В результате проведенных исследований было установлено, что СФ-5 эффективен для удаления ионов кадмия и цинка. Эффективность извлечения ионов может быть увеличена за счет температуры сточных вод и модификации катионита ионами аммония. Очистка с использованием катионита СФ-5 может внедриться в действующие

технологических схемы подготовки сточных вод на стадии заключительной очистки перед сбросом сточных вод в водоемы.

Список литературы

1. Доклад об экологической ситуации в Тюменской области в 2021 г. Правительство Тюменской области. Тюмень, 2022. [Электронный ресурс]. URL: https://admtiyumen.ru/files/upload/OIV/D_nedro/Доклад%20об%20экологической%20ситуации%20в%20Тюменской%20области%20в%202021%20году.pdf (дата обращения: 15.05.22).
2. Сайт компании ООО «Тюмень Водоканал». [Электронный ресурс]. URL: <http://vodokanal.info> (дата обращения: 15.05.22).
3. Чиркова В.С., Собгайда Н.А., Алферов И.Н., Рзазаде Ф. Очистка сточных вод гальванического цеха (на примере ООО ЭПО «Сигнал» г. Энгельс) // Вестник Оренбургского государственного университета. 2015. № 10. С. 460–463.
4. Комарова И.В., Галкина Н.К., Анфилов Б.Г., Шептовецкая К.И., Кац Э.М., Хамизов Р.Х. Многократное использование регенерационного раствора как способ реализации безотходной ионообменной технологии очистки сточной воды // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 1. С. 37–43.
5. Пестрецов С.И., Родина А.А. Аппаратурно-технологическое оформление процесса ионно-обменной очистки сточных вод гальванических производств // Вопросы современной науки и практики. 2012. № 2 (40). С. 327–332.